Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern

Publication number:DE19752837 (A1)Also published as:Publication date:1999-06-02☐ EP1033964 (A1)Inventor(s):BERNECKER ULLRICH DR [DE]; EHLERT MANUELA [DE]; HOLLENBERG DETLEF DR [DE]☐ AU1435699 (A)

Applicant(s): HENKEL KGAA [DE]

Classification:

- international: A61K8/42; A61K8/81; A61K8/84; A61Q5/00; A61Q5/06;

A61K8/30; A61K8/72; A61Q5/00; A61Q5/06; (IPC1-

7): A61K7/06

- European: A61K8/42; A61K8/81R2; A61K8/81R4; A61K8/84; A61Q5/00;

A61Q5/06

Application number: DE19971052837 19971128 **Priority number(s):** DE19971052837 19971128

Abstract of **DE 19752837 (A1)**

The invention relates to the use of polyethylene imines for reinforcing the setting properties of hair treatment agents and for improving the mechanical properties of keratinous fibres. The invention also relates to agents which improve the condition of and strengthen hair or which set hair using a combination of PEI and cationic or non-ionic polymers.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**



PATENT- UND **MARKENAMT**

® Offenlegungsschrift

_® DE 197 52 837 A 1

197 52 837.6 ② Aktenzeichen: ② Anmeldetag: 28. 11. 97

(3) Offenlegungstag: 2. 6.99 (5) Int. Cl.⁶: A 61 K 7/06

(7) Anmelder:

Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

(72) Erfinder:

Bernecker, Ullrich, Dr., 52393 Hürtgenwald, DE; Ehlert, Manuela, 51379 Leverkusen, DE; Hollenberg, Detlef, Dr., 40699 Erkrath, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern
- Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Polyethyleniminen zur Verstärkung der festigenden Eigenschaften von Haarbehandlungsmitteln sowie zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern. Weiterhin werden Mittel bereitgestellt, die durch die Kombination von PEI mit kationischen oder nichtionischen Polymeren haarpflegend und -kräftigend bzw. haarfestigend wirken.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Haarbehandlungsmittel, die eine synergistische Kombination von Wirkstoffen enthalten und die die mechanischen Eigenschaften von keratinischen Fasern verbessern.

Haare weisen nach dem Waschen, Färben oder Dauerwellen häufig eine unbefriedigende Naß- und Trockenkämmbarkeit auf und besitzen nach dem Trocknen ein unzureichendes Lockenhaltevermögen. Um diesem Mißstand abzuhelfen, müssen entweder den Haarbehandlungsmitteln entsprechende Komponenten hinzugefügt oder die Haare anschließend einer separaten Behandlung mit diesen Substanzen, die dann üblicherweise in Form einer Spülung oder als nachträglich zu applizierende Haarsprays formuliert werden, unterzogen werden. Festigende Wirkstoffe, bei denen es sich in der Regel um polymere Verbindungen handelt, können in übliche Haarreinigungs- oder -konditioniermittel eingearbeitet werden. In vielen Fällen ist es aber vorteilhaft, sie in Form spezieller Mittel wie Haarfestiger oder Haarsprays anzuwenden.

Haarbehandlungsmittel in Form wäßriger Lösungen oder Emulsionen von Polymeren mit Acrylatmonomeren sind beispielsweise aus den internationalen Patentanmeldungen wo 94/02112 und WO/01079 sowie der europäischen Patentanmeldung 0 590 604 bekannt.

Weiterhin ist es Stand der Technik, Polyvinylpyrrolidon, Copolymere aus Vinylpyrrolidon und Vinylacetat oder Homopolymere aus Vinylcaprolactam als haarfestigende Wirkstoffe einzusetzen. Auch der Einsatz kationischer Polymere zu diesen Zwecken ist bekannt.

Schließlich ist es bekannt, Polyethylenimine auf den Gebieten der Kunststoff-, Lack-, Farben- und Klebstoffindustrie, in der Metall-, Glas- und Textilfaserindustrie sowie der Biochemie, wo diese Stoffe als Haftvermittler wirken, einzusetzen. Auf den Einsatz von Polyethyleniminen in der Kosmetik wird nicht hingewiesen.

Weiterhin geben die genannten Druckschriften keinerlei Hinweise auf die besonders vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymerkombinationen.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Haarbehandlungsmittel bereitzustellen, die die mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern verbessern und die aus dem Stand der Technik bekannten Haarbehandlungsmittel in dieser Hinsicht übertreffen.

Es wurde nun gefunden, daß der Zusatz von Polyethyleniminen zu Haarbehandlungsmitteln einerseits die festigenden Eigenschaften dieser Mittel verstärkt und andererseits die mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern verbessert.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von Polyethyleniminen (PEI) zur Verstärkung der festigenden Eigenschaften von Haarbehandlungsmitteln und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung werden wäßrige Mittel bereitgestellt, die gute Ergebnisse bei der Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern erzielen. Diese speziellen Ausführungsformen betreffen wäßrige Mittel zur Behandlung keratinischer Fasern, die übliche kosmetische Bestandteile enthalten, wobei sie als haarpflegende und -kräftigende Wirkstoffe

a) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polyethylenimins und

b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines kationischen Polymers,

jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, enthalten.

Die erfindungsgemäßen Mittel unterliegen hinsichtlich der Art des Mittels keinerlei weiteren Beschränkungen. Bevorzugt sind aber kosmetische Mittel, insbesondere Haarbehandlungs-mittel. Innerhalb der Gruppe der Haarbehandlungs-mittel sind die erfinderischen Zubereitungen insbesondere geeignet für Haarpflegeprodukte wie Haarkuren, Haarbalsame etc., die ohne weiteres Spülen auf dem Haar verbleiben (sogenannte "leave-on"-Produkte wie z. B. Haarfestiger, Frisierhilfsmittel und Haarkurprodukte).

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Behandlung von menschlichen oder tierischen Haaren, bei dem ein erfindungsgemäßes Mittel auf das Haar aufgebracht und dort bis zur nächsten Haarwäsche belassen wird.

Es können aber auch Produkte formuliert werden, die nach einer gewissen Einwirkzeit (üblicherweise ca. 30 Sekunden bis ca. 30 Minuten) wieder aus dem Haar ausgespült werden (sogenannte "rinse-off"-Produkte wie z. B. Shampoos, Haarnachspülmittel, Dauerwell-Fixiermittel oder z. B. Haarfärbemittel).

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Behandlung von Haaren, bei dem eine erfindungsgemäße Zubereitung auf das Haar aufgebracht und nach einer Einwirkzeit wieder ausgespült wird.

Die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzten Polyethylenimine (PEI) können durch säurekatalysierte Homopolymerisation von Ethylenimin (Aziridin) erhalten werden und lassen sich durch die allgemeine Formel I beschreiben

$$\begin{split} E[-(CH_2)_2-NH-]_x[-(CH_2)_2-N-]_yE \\ & | & | & | & | \\ & [(CH_2)_2-NH-]_z-(CH_2)_2-NH_2 \end{split}$$

in der E eine Endgruppe ist, die Summe aus x, y und z je nach Molekulargewicht des Polymeren zwischen 3 und 1000 variiert und die primären, sekundären und tertiären Aminogruppen in Anteilen von ca. 30%, 40% und 30% enthalten sind.

Es ist durch Hydrolyse von Polyoxazolinen auch möglich, streng lineare Polyethylenimine herzustellen. Entsprechend der Summe der einzelnen Polymerisationsgrade x, y und z weisen Polyethylenimine Molekulargewichte zwischen 450 und 250000 gmol⁻¹ auf, wobei Produkte mit Molmassen unter 1000 viskose Flüssigkeiten darstellen, während die höheren PEIs fest sind. Polyethylenimine lösen sich mit stark alkalischer Reaktion in Wasser und werden beispielsweise als Flockungs- und Retentionsmittel bei der Papierherstellung verwendet.

35

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Haarbehandlungsmittel bevorzugt, die ein Polyethylenimin mit Molmassen von 500 bis 20000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 1000 bis 10000 gmol⁻¹ und insbesondere von 1000 bis 5000 gmol⁻¹ in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Als kationische Polymere können prinzipiell alle üblicherweise in Kosmetika eingesetzten Polymere, die positiv geladene Gruppen enthalten, eingesetzt werden. Nach der INCI-Nomenklatur werden diese Polymere als Polyquaternium bezeichnet. Einsetzbar sind in den erfindungsgemäßen Mitteln insbesondere Copolymere von Hydroxyethylcellulose mit Diallyldimethylammoniumchlorid (Celquat® H 100 und L 200 der National Starch), Copolymere von Acrylamid mit β-Methacrylyloxyethyltrimethylammoniumchlorid, Homopolymere des Dimethyldiallylammoniumchlorids (Genamin® PDAC, Hoechst; Salcare® SC30, Allied Colloids; Merquat® 100, Chemviron), Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® S, 550 und 2200 der Chemviron S.A. sowie Salcare® SC10 der Allied Colloids) sowie die polymeren quartären Ammoniumsalze, die aus den Reaktionen von Methyl- und Stearyldimethylaminoethylmethacrylat mit nachfolgender Quaternierung mittels Dimethylsulfat, oder von Polydimethylaminoethylmethacrylat mit Methylbromid oder von Hydroxyethylcellulose mit einem Trimethylammonium-substituierten Epoxid hervorgehen.

Verwendbar sind weiterhin die Quaternierungsprodukte, die aus der Reaktion von Dimethylsulfat mit Copolymeren aus Vinylpyrrolidon und Dimethylaminoethylmethacrylat erhältlich sind (Gafquat® der ISP sowie Luviquat® PQ1 1 der BASF) und die Reaktionsprodukte von Dimethylsulfat mit Ethylmethacrylat/Abietylmethacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat-Copolymeren bzw. mit Ethylmethycrylat/Oleylmethacrylat/Diethylaminoethylmethacrylat-Copolymeren. Copolymere aus Acrylamid und β -Methacrylyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Rohagit® KF400 und KF720 der Rohm GmbH) und aus Methylvinylimidazoliumchlorid und Vinylpyrrolidon (Luviquat® FC370, FC550, FC905 und HM552 der BASF) sind ebenfalls einsetzbar.

Weitere kationische Polymere, die ebenfalls in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, sind unter den Handelsnamen Mirapol® AD-1 (Rhône-Poulene), Mirapol® AZ-1 (Rhône-Poulene), Quatrisoft Polymer LM-200 (Amerchol), Mirapol® 175 (Rhône-Poulene), Gafquat® HS100 (ISP), Lexquat® CH (Inolex), Mexomere® PX (Chimex), Hypan® QT100 (Lipo), Salcare® SC92 (Allied Colloids), Plex® 7525L (Rohm GmbH), Salcare® SC95 und SC96 (Allied Colloids), Merquat® Plus 3330 und 3331 (Calgon), Busan® 1507 (Buckman Labs) und Luviquat® MS-370 (BASF). Selbstverständlich sind auch Mischungen der genannten Polymere einsetzbar.

20

35

60

65

In bevorzugten Haarbehandlungsmitteln beträgt der Gehalt an kationischem Polymer 0,02 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

Es ist weiterhin bevorzugt, daß die erfindungsgemäßen Mittel über das Polyethylenimin und das kationische Polymer hinaus einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe des Panthenols und seiner Derivate in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten. Der Begriff Panthenol ist dabei die freie, internat. Kurzbez. für (±)-2,4-Dihydroxy-N-(3-hydroxypropyl)-3,3-dimethylbutyramid. Die optisch aktive D-(+)-Form des Panthenols wird international häufig als Dexpanthenol bezeichnet, gelegentlich verwendete Synonyme wie Pantothenol u. Pantothenylalkohol können sich auf beide Formen beziehen. Das Panthenol und seine Derivate leiten sich von der allgemeinen Formel II ab:

in der Rest R variiert. In der Formel des Panthenols steht R für -CH₂-OH, die Pantothensäure wird durch R = -COOH beschrieben. Beim Pantethein ist der Rest R ein substituiertes Carbonsäureamid: R = -CONH-CH₂-CH₂-SH.

Panthenolderivate, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung zusätzlich eingesetzt werden können, umfassen insbesondere Pantothensäure, Calciumpantothenat, Pantothenylethylether, Panthenylhydroxypropylsteardimoniumchlorid (Panthequat®, Innovachem), Pantetheine und Panthenyltriacetat. Selbstverständlich sind analoge Derivate wie beispielsweise Pantothenylpropylether, Pantothenylbutylether sowie weitere verzweigte oder lineare, gesättigte oder ungesättigte Homologe ebenso einsetzbar. Desgleichen gilt für die Salze der Pantothensäure, deren mögliche Gegenionen nicht nur auf Calcium beschränkt sind, sondern ebenso alle physiologisch verträglichen Metallkationen wie beispielsweise die Alkali- und Erdalkalimetalle, insbesondere Magnesium, Natrium oder Kalium, umfassen. Kationisch modifizierte Panthenole wie das o.g. Panthequat sind beispielsweise aus der PCT-Offenlegungsschrift WO 92/13829 bekannt, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung waßrige Mittel zur Behandlung keratinischer Fasern, die übliche kosmetische Bestandteile enthalten, wobei als haarfestigende Wirkstoffe

- a) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polyethylenimins und
- b) 0.05 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Polymers,

jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, in den Mitteln enthalten sind.

Das Polyethylenimin wurde vorstehend bei der Beschreibung der Haarbehandlungsmittel, die haarpflegende und - kräftigende Wirkstoffe enthalten, ausführlich beschrieben. Auch bei den haarfestigenden Mitteln sind solche bevorzugt, die ein Polyethylenimin mit Molmassen von 500 bis 20.000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 1000 bis 10.000 gmol⁻¹ und ins-

besondere von 1000 bis 5000 gmol⁻¹ in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthalten.

Nichtionische Polymere, die in den erfindungsgemäßen Mitteln als haarfestigende Wirkstoffe einsetzbar sind, sind im Stand der Technik ebenfalls breit beschrieben. Besonders häufig eingesetzt und auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind Polyvinylpyrrolidone (z. B. Luviskol® K30 der BASF) sowie Copolymere des Vinylpyrrolidons mit Vinylacetat. In bevorzugten Mitteln beträgt der Gehalt der Mittel an nichtionischem Polymer 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,075 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%.

Andere bevorzugte Mittel enthalten als nichtionisches Polymer ein Homopolymer aus Vinylcaprolactam (z. B. Luvis-kol® Plus der BASF).

Als nichtionische Polymere können auch Poly(N-vinylamide) der Formel III



10

35

40

45

50

55

60

65

in der E für eine Endgruppe, X für H, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder eine ein- oder mehrfach ungesättigte Alkenylgruppe mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für eine natürliche Zahl steht. Solche Polymere und Haarbehandlungsmittel, die diese enthalten, sind beispielsweise in den internationalen Patentanmeldungen WO 96/03969 und WO 97/17051 beschrieben, wobei die Lehre der letztgenannten Schrift bezüglich bevorzugter Reste X auch im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann prinzipiell zwischen 2–11 liegen, wobei der Fachmann die bevorzugten pH-Bereiche für die unterschiedlichen Mittel kennt. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Mittel, sofern es sich um Haarpflegemittel handelt, liegt bevorzugt zwischen 2 und 7, wobei Werte von 3 bis 5 besonders bevorzugt sind. Zur Einstellung dieses pH-Wertes kann praktisch jede für kosmetische Zwecke verwendbare Säure verwendet werden. Üblicherweise werden Genußsäuren verwendet. Unter Genußsäuren werden solche Säuren verstanden, die im Rahmen der üblichen Nahrungsaufnahme aufgenommen werden und positive Auswirkungen auf den menschlichen Organismus haben. Genußsäuren sind beispielsweise Essigsäure, Milchsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Äpfelsäure, Ascorbinsäure und Gluconsäure. Im Rahmen der Erfindung ist die Verwendung von Zitronensäure und Milchsäure besonders bevorzugt. Haarfärbemittel werden bevorzugt in einem pH-Bereich von etwa 7 bis 11 formuliert.

Weitere übliche Bestandteile der erfindungsgemäßen Zubereitungen können sein:

- Anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere wie beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Polydimethylsiloxane, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether.
- symmetrische und unsymmetrische, lineare und verzweigte Dialkylether mit insgesamt zwischen 12 bis 36 C-Atomen, insbesondere 12 bis 24 C-Atomen, beispielsweise Di-n-octylether, Di-n-decylether, Di-n-nonylether, Di-n-undecylether und Di-n-dodecylether, n-Hexyl-n-octylether, n-Octyl-n-decylether, n-Decyl-n-undecylether, n-Undecylether sowie Di-tert-butylether, Di-iso-pentylether, Di-3-ethyldecylether, tert.-Butyl-n-octylether, iso-Pentyl-n-octylether und 2-Methyl-pentyl-n-octylether,
- quarternierte Amine wie Methyl-1-alkylamidoethyl-2-alkylimidazolinium-methosulfat
- Entschäumer wie Silikone,
- Verdickungsmittel wie Agar-Agar, Guar-Gum, Alginate, Xanthan-Gum, Gelatine, Pektine, Hydroxyethylcellulose sowie Polyacrylamide und deren Copolymere,
- Strukturanten wie Maleinsäure, Mono-, Di- und Oligosaccharide,
- Parfümöle, Dimethylisosorbid und Cyclodextrine,
- Lösungsvermittler, wie Ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin und Diethylenglykol,
- Farbstoffe zum Anfärben des Mittels,
- Antischuppenwirkstoffe wie Piroctone Olamine, Zink Omadine und Climbazol,
- weitere Substanzen zur Einstellung des pH-Wertes,
- tierische und pflanzliche Proteinhydrolysate, insbesondere Elastin-, Kollagen-, Keratin-, Milcheiweiß-, Sojaprotein-, Mandelprotein- und Weizenproteinhydrolysate, sowie deren Fettsäurekondensationsprodukte und quaternierte Derivate,
- Vitamine und Vitaminvorstufen, wie Panthenol, dessen Derivate und Biotin, Vitamin PP (Niacinamid),
- Pflanzen- und Honigextrakte, wie insbesondere Extrakte aus Eichenrinden, Brennessel, Hamamelis, Hopfen, Kamille, Klettenwurzel, Schachtelhalm, Lindenblüten, Mandel, Aloe Vera, Kokosnuß, Mango, Aprikose, Limone, Weizen, Kiwi, Melone, Orange, Grapefruit, Salbei, Rosmarin, Birke, Wiesenschaumkraut, Quendel, Schafgarbe, Hauhechel, Meristem, Ginseng und Ingwerwurzel,
- Weitere Wirkstoffe wie Ceramide, Allantoin, Pyrrolidoncarbonsäuren, und Bisabolol,
- Lichtschutzmittel,
- Konsistenzgeber wie Zuckerester, Polyolester oder Polyolalkylether,
- Fette und Wachse, wie Walrat, Bienenwachs, Montanwachs und Paraffine,
- Fettsäurealkanolamide,
- Quell- und Penetrationsstoffe wie Glycerin, Propylenglykolmonoethylether, Carbonate, Hydrogencarbonate,
 Guanidine, Harnstoffe sowie primäre, sekundäre und tertiäre Phosphate,
 - Trübungsmittel wie Latex, Styrol/PVP- und Styrol/Acrylamid-Copolymere,
 - direktziehende synthetische und natürliche Farbstoffe, Oxidationsfarbstoffvorprodukte (Kuppler und Entwick-

ler),

- Perlglanzmittel wie Ethylenglykolmono- und -distearat sowie PEG-3-distearat,
- Komplexbildner wie EDTA, NTA, β-Alanindiessigsäure und Phosphonsäuren,
- Reduktionsmittel wie z. B. Thioglykolsäure und deren Derivate, Thiomilchsäure, Cysteamin, Thioäpfelsäure und α-Mercaptoethansulfonsäure,
- Oxidationsmittel wie Wasserstoffperoxid, Kaliumbromat und Natriumbromat,
 Treibmittel wie Propan-Butan-Gemische, N₂O, Dimethylether, CO₂, N₂ und Luft sowie
- Antioxidantien.

Bezüglich weiterer Bestandteile sowie Mengenbereiche für die einzelnen Inhaltsstoffe wird auf die dem Fachmann bekannten Handbücher, z. B. K. Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989, verwiesen.

Beispiele

Es wurden das erfindungsgemäße Mittel E1 (Kombinationspräparat mit PEI und kationischem Polymer) sowie die Vergleichsmittel V1 und V2, die die jeweils nur einen Bestandteil der Kombination enthielten, hergestellt. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Zusammensetzung [Gew.-%]

Polyethylenimin (Aktivsubstanz)*

1,0

2,0

Polyvinylpyrrolidon (Aktivsubstanz)**

1,0

2,0

Wasser

ad 100

ad 100

ad 100

* : Lupasol® G20 der BASF, Lieferform ist eine 50 Gew.-%ige Lösung in

Wasser

** : Luviskol® K30 der BASF, Lieferform ist ein Pulver mit einem

Aktivsubstanzgehalt > 95 Gew.-%

16 cm lange Haarsträhnen (Alkinco 6634; Strähnengewicht: 2 g) wurden auf ein Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 1,7 cm gewickelt, fixiert und mit 0,3 g des zu untersuchenden Mittels behandelt. Anschließend wurde die Haarsträhne getrocknet. Ein Maß für die Stabilität der nach dem Herausziehen des Glasstabes erhaltenen Locke ist der Curl-Retention-Wert. Der Curl-Retention-Wert ist definiert als

 $\frac{l-l_x}{l-l_0} \cdot [100\%]$

wobei I die Länge der Haarsträhne (16 cm), l_0 die Länge der Haarlocke unmittelbar nach dem Trocknen und l_x die Länge der Haarlocke nach Lagerung in einem Trockenschrank bei konstanten Bedingungen (25°C, 80% relative Luftfeuchtigkeit, Messungen nach 1, 3, 6, 8 und 24 h) ist. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5

15

20

25

30

35

40

Tabelle 2
Haarfestigkeit [% Curl-Retention]

Zeit	E1	V1	V2	Wasserwert*	
1 h	92.8	82.1	90.5	68.4	
3 h	85.5	77.0	83.4	53.7	
6 h	78.1	66.7	69.1	45.6	
8 h	75.1	58.9	61.9	40.3	
24 h	60.9	51.3	54.8	31.5	

*: Da bei den zeitlich versetzten Untersuchungen Unterschiede auftreten können, müssen die Ergebnisse immer zusammen mit dem Wasserwert (Behandlung des Haars mit reinem Wasser) verglichen werden Um dies zu verdeutlichen, wurden die Werte der Spalten E1, V1 und V2 in Tabelle 3 auf den Wasserwert bezogen:

Tabelle 3

Haarfestigkeit [% Curl-Retention, bezogen auf Wasserwert=100]

Zeit	E1	V1	V2
1 h	135,7	120,0	132,3
3 h	159,2	143,4	155,3
6 h	171,3	146,3	151,5
8 h	186,3	146,2	153,6
24 h	193,3	162,9	174,0

In weiteren Versuchen wurden zwei "Hair-repair-liquids" E2 und V3 hergestellt, deren Zusammensetzung in Tabelle 4 angegeben ist:

Tabelle 4

Hair-repair-liquids [Gew.-%]

	E2	V3
Polyethylenimin (Aktivsubstanz)*	0,06	-
Polyvinylpyrrolidon (Aktivsubstanz)**	0,10	0,20
D-Panthenol	0,20	0,20
Glucose	0,15	0,15
Promois WK	0,90	0,90
Gafquat HS 100	0,80	0,80
Herbasol bambus	0,30	0,30
Cremophor RH 40	0,30	0,30
Dehyquart SP	0,15	0,15
Citronensäure	0,28	0,28
Parfüm	0,10	0,10
Ethanol 96%	15,0	15,0
Wasser	ad 100	ad 100

Lupasol® G20 (BASF), 50 Gew.-%ige Lösung in Wasser

**: Luviskol® K30 (BASF), Pulver mit > 95 Gew.-% Aktivsubstanz

Promois WK: Keratinhydrolysat 400 gmol⁻¹ (Interorgana)

Gafquat HS 100: Vinylpyrrolidon-Methacrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid-

Herbasol bambus: Wasser-Propylenglycol-Extrakt aus Bambusmark (Cosmetochem),

Copolymer (GAF), 20 Gew.-%ige Lösung in Wasser

4,5-7 Gew.-%ige Lösung in Wasser/PG (60/40)

Cremophor RH 40: Rizinusöl, hydriert + 45 EO (BASF)

Dehyquart SP: Oxaethylalkylammoniumphosphat, 50 Gew.-%ige Lösung in Wasser

Mit den Mitteln E2 und V3 wurden die Haare von jeweils 5 Probandinnen in einem Haarstudio halbseitig behandelt, d. h. während eine Kopfhälfte mit dem erfindungsgemäßem Mittel E2 behandelt wurde, wurde die andere Kopfhälfte mit dem Vergleichsmittel V3 behandelt. Hierzu wurden die Haare der Probandinnen erst gewaschen und nachfolgend mit den leave-on-Haarkuren E2 und V3 behandelt. Ein Expertenpanel aus Friseuren testete nach der Behandlung die in Tabelle 5 angegebenen Kriterien, wobei jede Kopfhälfte einer Probandin mit einem Wert von 0 bis 10 bewertet wurde (0=schlechtester Wert, 10=bester Wert). Die Mittelwerte über alle Probandinnen und alle Friseure zeigt Tabelle 5:

60

35

40

45

Tabelle 5

Prüfbericht leave-on-Haarkur (Expertenpanel)

	E2	V3
Verteilbarkeit	8,0	8,0
Naßkämmbarkeit [#]	8,2	6,8
Griff im nassen Haar#	8,2	6,8
Fönbarkeit [#]	8,0	7,8
Frisierwilligkeit [#]	8,0	7,6
Trockenkämmbarkeit#	8,0	7,4
Statische Aufladung	8,0	8,0
Fülle/Volumen	8,0	8,0
Griff im trockenen Haar#	8,0	7,4
Griff in den Spitzen#	8,0	7,2
Belastung	7,6	7,6
Sprungkraft#	8,0	7,6
Glanz	8,0	7,6

Die Tabelle 5 zeigt deutlich, daß das erfindungsgemäße Mittel dem Vergleichsmittel insbesondere im Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften (gekennzeichnet mit #) des nassen und trockenen Haares überlegen ist.

Patentansprüche

- 1. Verwendung von Polyethyleniminen zur Verstärkung der festigenden Eigenschaften von Haarbehandlungsmitteln und zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften keratinischer Fasern.
 - 2. Wäßriges Mittel zur Behandlung keratinischer Fasern, enthaltend übliche kosmetische Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß als haarpflegende und -kräftigende Wirkstoffe
 - a) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polyethylenimins

50

55

60

65

b) 0,01 bis 5 Gew.-% eines kationischen Polymers

jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, in den Mitteln enthalten sind.

- 3. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyethylenimin mit Molmassen von 500 bis 20000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 1000 bis 10000 gmol⁻¹ und insbesondere von 1000 bis 5000 gmol⁻¹ in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, in den Mitteln enthalten ist.
- 4. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an kationischem Polymer 0,02 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, beträgt.
- 5. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus der Gruppe des Panthenols und seiner Derivate in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, enthält.
- 6. Wäßriges Mittel zur Behandlung keratinischer Fasern, enthaltend übliche kosmetische Bestandteile, dadurch gekennzeichnet, daß als haarfestigende Wirkstoffe
 - a) 0,05 bis 5 Gew.-% eines Polyethylenimins
 - b) 0,05 bis 5 Gew.-% eines nichtionischen Polymers
- jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, in den Mitteln enthalten sind.
- 7. Haarbehandlungsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein Polyethylenimin mit Molmassen von 500 bis 20000 gmol⁻¹, vorzugsweise von 1000 bis 10000 gmol⁻¹ und insbesondere von 1000 bis 5000 gmol⁻¹ in Mengen von 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,1 bis 1 Gew.-%, in den

Mitteln enthalten ist.

- 8. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an nichtionischem Polymer 0,05 bis 4 Gew.-%, vorzugsweise 0,075 bis 2 Gew.-% und insbesondere 0,1 bis 1,5 Gew.-%, beträgt.
- 9. Haarbehandlungsmittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Polymer Polyvinylpyrrolidon oder ein Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymer eingesetzt wird.
- 10. Haarbehandlungsmitteln nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Polymer ein Homopolymer aus Vinylcaprolactam eingesetzt wird.
- 11. Haarbehandlungsmitteln nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtionisches Polymer ein Poly(N-vinylamid) eingesetzt wird.
- 12. Verfahren zur Behandlung von menschlichen oder tierischen Haaren, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel nach einem der Ansprüche 2 bis 11 auf die Haare aufbringt und dort bis zur nächsten Haarwäsche beläßt.